

# Uso dos fenóis da lignina no estudo da matéria orgânica na Várzea do Lago Grande Curuáí, Pará e no Lago do Caçó, Maranhão, Brasil

Renata ZOCATELLI<sup>1</sup>, Fernanda CECANHO<sup>2</sup>, Marcelo AMORIM<sup>3</sup>, Marcelo BERNARDES<sup>4</sup>, Patricia MOREIRA-TURCQ<sup>5</sup>, Bruno TURCQ<sup>6</sup>, Abdelfettah SIFEDDINE<sup>7</sup>, Renato Campello CORDEIRO<sup>8</sup>

## RESUMO

Este estudo tem por objetivo caracterizar os sedimentos superficiais, quanto ao teor e qualidade dos fenóis da lignina, em dois sistemas lacustres distintos: a Várzea do Lago Grande Curuáí (PA) e o Lago do Caçó (MA). A Várzea do Lago Grande Curuáí é localizada na margem direita do Rio Amazonas, aproximadamente 850 km da foz e é caracterizada pela presença de lagos de águas brancas e pretas. O Lago do Caçó está localizado no Maranhão, na borda do ecossistema amazônico. Foram realizadas análises da concentração de lignina ( $\lambda$ ), carbono orgânico total (COT), nitrogênio e isótopos do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Os resultados indicam que os sedimentos superficiais de lagos de águas brancas apresentam baixos valores de COT (1,5 a 3,6%), baixa concentração de  $\lambda$  (0,73 a 1,28 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) e alto índice de degradação (0,29 a 2,01). Os sedimentos superficiais de lagos de águas pretas apresentam maiores valores de COT (6,0 a 12,1%) e de  $\lambda$  (1,44 a 1,93 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) em relação aos sedimentos de lagos de águas brancas, porém baixos em comparação com os sedimentos do Lago do Caçó (7,2 ~ 15,3% e 1,83 ~ 4,64 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ , respectivamente). Através das análises realizadas foi possível identificar diferentes contribuições de fontes assim como diferentes estados de preservação da matéria orgânica sedimentada nos dois sistemas apresentados.

**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica, carbono, isótopos estáveis e lignina.

# Use of lignin phenols in the study of organic matter in the Lago Grande Curuáí floodplain, Pará and Lake Caçó, Maranhão, Brazil

## ABSTRACT

This study aims to characterize the superficial sediments of lakes in black and white waters of an Amazonian floodplain system in terms of carbon content and quality of lignin phenols. "Várzea do Lago Grande Curuáí" floodplain is located on the right bank of the Amazon River about 850 km from the estuary. Superficial sediments samples were compared with superficial samples from Lake Caçó, located in Maranhão, the edge of the Amazon ecosystem. Concentration of lignin ( $\lambda$ ), Total Organic Carbon (COT), nitrogen and isotope of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) were undertaken. The results indicate that, in general, the superficial sediments of lakes of white water have low values of COT (1,5 to 3,6%), low concentrations of  $\lambda$  (0,73 to 1,28 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) and high degradation index (0.29 to 2.01). Superficial sediments of lakes of black water had higher values of COT (6,0 to 12,1%) and  $\lambda$  (1,44 to 1,93 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) than the sediments of lakes of white waters, but lower in comparison with the sediments of Caçó Lake. Through such analysis, it was possible to identify different contributions of organic matter sources and the preservation states to the superficial sediments at both sites.

<sup>1</sup> Centre National de la Recherche Scientifique. renata.zocatelli@cnrs-orleans.fr

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense. cecanho@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal Fluminense. marceloceano@yahoo.com.br

<sup>4</sup> Universidade Federal Fluminense. bernardes@geoq.uff.br

<sup>5</sup> IRD - Institut de Recherche pour le Développement. patricia.turcq@ird.fr

<sup>6</sup> IRD - Institut de Recherche pour le Développement. bruno.turcq@ird.fr

<sup>7</sup> IRD - Institut de Recherche pour le Développement. Abdel.Sifeddine@bondy.ird.fr

<sup>8</sup> Universidade Federal Fluminense. cordeiro@geoq.uff.br

**KEYWORDS:** Organic matter, carbon, stable isotopes and lignin

## INTRODUÇÃO

As várzeas da Bacia Amazônica são ecossistemas que representam importante fonte de carbono orgânico para o Rio Amazonas (Junk *et al.* 1997; Moreira-Turcq *et al.* 2003). Nas várzeas a biogeoquímica das águas e dos sedimentos é regida pelos pulsos de inundação da bacia Amazônica, que por sua vez, é influenciada pela topografia, tipos de solos e vegetação das planícies inundadas (Mertes 1994; Maurice-Bourgoin *et al.* 2007). Lagos e sistemas de várzeas apresentam grande produtividade fitoplancônica e macrofítica. Estima-se que 80 à 90% da matéria orgânica (MO) produzida é remineralizada (Eadie *et al.* 1984). Macrófitas aquáticas comuns em lagos (Lind e Morrison 1974; Ficken *et al.* 2000) e sistemas de várzeas (Junk 1983), juntamente com algas epífitas e fitoplancôn, contribuem, significativamente, na sedimentação do carbono orgânico (Esteves 1995).

Este estudo objetivou a caracterização da MO nos sedimentos superficiais da Várzea do Lago Grande Curuáí e do Lago do Caçó. A caracterização foi feita a partir da investigação das principais fontes de MO para o sedimento depositado assim como de seu estado de preservação frente à diagênese. A caracterização de um ecossistema pode ser feita a partir de análises elementares e isotópicas (C/N e  $\delta^{13}\text{C}$ ). Estas análises são sensíveis às mudanças físico-químicas e biológicas da bacia de drenagem e fornecem informações sobre a origem da MO, variações no aporte de nutrientes e dos processos biogeoquímicos durante a evolução do ecossistema (Schelske e Hodell 1991; Meyers 1997; Herezeg *et al.* 2001). Porém, a diagênese pode afetar a confiabilidade destes parâmetros. A perda precoce de material lábil da vegetação vascular pode causar alterações significativas dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , e dos teores de carbono e nitrogênio, o que causa mudanças da razão C/N (Lamb *et al.* 2006).

Desta forma optou-se em paralelo pela realização da análise de lignina. Produtos de oxidação da lignina são biomarcadores de grande especificidade e estabilidade (Mackenzie *et al.* 1982) e tem sido utilizados como traçadores da MO de origem terrestre em ambientes aquáticos (Ertel *et al.* 1984; Gofii e Hedges 1995; Opsahl e Benner 1995). Razões entre os compostos produzidos durante oxidação da lignina podem dar informações sobre o grau de diagênese dos sedimentos (Hedges *et al.* 1988; Farella *et al.* 2001; Tareq *et al.* 2004).

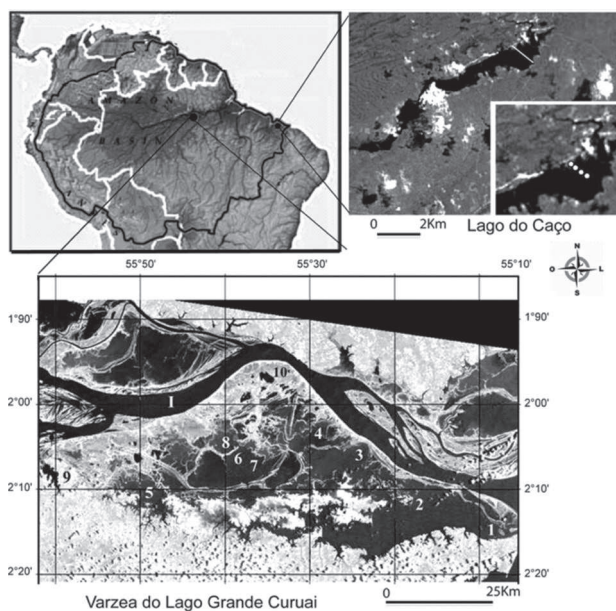
No entanto, poucos estudos da lignina foram realizados em sedimentos superficiais lacustres em ambientes tropicais. A maioria aborda a concentração de lignina no material orgânico particulado (POC) e dissolvido (DOC). Hedges *et al.* (1986) mostram valores de lignina no POC na calha do rio Amazonas e em seus afluentes à montante de Óbidos. Farella *et al.* (2001) utilizaram a lignina analisada no POC e também

num testemunho coletado num ambiente de “ria lake” como biomarcador de desmatamento na região do entorno do rio Tapajós. Estes e demais trabalhos realizados em diferentes ecossistemas serão comparados com resultados produzidos no presente estudo.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Descrição das áreas de estudo:

Foram selecionadas duas áreas de estudo: a Várzea do Lago Grande do Curuáí (01°50'S - 02°15'S; 55°00'W - 56°05'W), próxima à cidade de Óbidos, estado do Pará, na margem direita do rio Amazonas; e o Lago do Caçó (2° 58'N; 43° 25'W),



**Figura 1** - Localização das áreas de estudo: Várzea do Lago Grande Curuáí e do Lago do Caçó. 1 – Rio Amazonas. A numeração indica as estações de coleta dos sedimentos superficiais em cada lago listados na Tabela 1.

situado no estado do Maranhão, na borda do ecossistema amazônico (Figura 1).

O sistema da Várzea do Lago Grande Curuáí é delimitado na margem Sul por terra firme, e na porção norte por uma série de ilhas, restingas e terras baixas que a separam do rio Amazonas. Esta várzea é formada por um conjunto de lagos de águas brancas e águas pretas interconectados por pequenos canais (igarapés) (Bonnet *et al.* 2007), que se conectam também com o rio Amazonas propiciando a entrada e saída de água e material em suspensão. São lagos de águas brancas: Lago Grande, Lago Grande do Poção, Lago Santa Nina e Lago Salé. Lagos de águas pretas: Lago Curumucuri e Lago Açai. O clima da região é quente e úmido com registros de precipitação superior a 2.500 mm ano<sup>-1</sup>. O período de chuvas ou forte atividade convectiva na região Amazônica é

compreendido entre novembro e março, e o período de seca entre maio e setembro (Bonnet *et al.* 2007). A vegetação é diversificada: florestas abertas e campos que seguem e se adaptam ao ciclo sazonal hidrológico.

O Lago do Caçó possui aproximadamente 7,0 km de comprimento e localiza-se sobre a Formação Barreiras (Sifeddine *et al.* 2003). O clima da região é tropical segundo a classificação climática de Strahler e Strahler (1989). Segundo Nimer (1972), a temperatura média anual é de 26 a 28 °C com máxima de 36 °C e a precipitação varia de 1500 a 1700 mm ano<sup>-1</sup>. Segundo Sifeddine *et al.* (2003), o lago é oligotrófico. No entorno do lago observa-se a acumulação de serrapilheira e a presença de gramíneas. Comunidades macrofíticas enraizadas colonizam a região litorânea do lago: *Nymphaea sp.* de folhas flutuantes, *Cabomba sp.* de folhas submersas e *Eleocharis sp.*, macrófita de folhagem aérea. Devido a fatores como turbidez da água e a presença permanente de vento não é observado claro gradiente de zonation macrofítica.

#### Amostragens:

As coletas foram realizadas em maio de 2003 no Lago do Caçó e em novembro do mesmo ano na Várzea do Lago Grande Curuáí, período de vazante. Os sedimentos superficiais foram coletados com draga tipo Eckman e armazenados em frascos esterilizados. Foram coletados, manualmente, vegetais adultos sem folhas senescentes e inteiros. Todas as amostras foram secas à temperatura máxima de 40 °C em estufa, trituradas em moinho analítico e homogeneizadas. Na várzea, as amostras foram coletadas em 10 estações diferentes, 7 em lagos de águas brancas, 2 em lagos de águas pretas e 1 na zona de mistura das águas (Foz sul; Tabela 1). As amostras de sedimento superficial do Lago do Caçó foram coletadas nas seguintes profundidades de coluna d'água num mesmo transect: 0,2; 1,0; 1,5 e 3,5 metros na porção nordeste do lago. Informações gerais como as localizações dos pontos de coleta

de sedimentos superficiais de ambos os sítios são mostradas na Tabela 1.

Foram amostrados os principais vegetais: Várzea do Lago Grande Curuáí - *Echinocloa polystachya*; *Eichornia crassipes*; *Paspalum repens*; *Salvinia auriculata* e *Pistia stratiotes*. Lago do Caçó - Gramíneas (*Poaceae*); *perifiton sp.*; *Nymphaea sp.*; *Cabomba sp.*; *Eleocharis sp.* e serrapilheira. Análises elementares da MO (carbono e nitrogênio) e do isótopo de carbono (<sup>13</sup>C) nos sedimentos de várzea são extensivamente discutidos por Amorim *et al.* (2009) e foram analisados, assim como os vegetais da várzea, na Universidade da Califórnia (USA). Análises elementares da MO (carbono e nitrogênio) e do isótopo de carbono (<sup>13</sup>C) dos sedimentos superficiais e vegetais do Lago do Caçó foram analisados no Laboratório de Ecologia do CENA-USP.

Análises dos fenóis da lignina em amostras de vegetais e sedimentos superficiais foram realizadas de acordo com a metodologia de Hedges e Ertel (1982). Aproximadamente 300 mg de amostra foram hidrolisadas com CuO em NaOH 8% à 155 °C por 3 horas. As amostras foram acidificadas, os fenóis oriundos da lignina extraídos com éter etílico e derivatizados com BSTFA. Foi utilizado como padrão interno etil-vanilina (eVI - Tabela 2). Os brancos não apresentaram picos característicos de contaminação.

Os extratos foram analisados em cromatógrafo a gás marca Agilent, modelo HP 6890 modo splitless, equipado com detector de chama ionizante (FID) e coluna capilar DB5 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Baseado na resposta FID foram identificados 11 compostos utilizando padrões sintéticos comerciais. A quantificação foi feita a partir do programa Cerity HP. Algumas amostras foram analisadas em triplicata para estimar a precisão do método que variou aproximadamente 10%. Os maiores erros foram observados em amostras de menor teor de carbono. No presente estudo, o valor total de lignina (λ) e o somatório dos

**Tabela 1** - Localização GPS e características gerais dos pontos de coleta dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande Curuáí e no Lago do Caçó.

| Área de Estudo               | Estações   | Local da Coleta      | Coordenadas  |              | Classificação (cor da água) |
|------------------------------|------------|----------------------|--------------|--------------|-----------------------------|
|                              |            |                      | Latitude (Y) | Longitude(X) |                             |
| Várzea do Lago Grande Curuáí | 1) Foz Sul | Lago Grande          | -2,25841     | -55,11651    | Branças                     |
|                              | 2) A03-1   |                      | -2,19049     | -55,3255     |                             |
|                              | 3) A09-5   | Santa Ninha          | -2,1145      | -55,43272    |                             |
|                              | 4) A11-8   |                      | -2,0524      | -55,48069    |                             |
|                              | 5) A20-4   | Salé                 | -2,169       | -55,85667    |                             |
|                              | 6) A25-7   | Lago Grande do Poção | -2,12148     | -55,67671    |                             |
|                              | 7) A25-9   |                      | -2,08837     | -55,63818    |                             |
|                              | 8) A26-1   |                      | -2,0739      | -55,65638    |                             |
|                              | 9) A33-18  | Curumucuri           | -2,12951     | -56,02098    | Pretas                      |
|                              | 10) A36-1  | Açaí                 | -1,95429     | -55,57908    |                             |

**Tabela 1** - Continuação

| Área de Estudo | Estações   | Local da Coleta | Coordenadas   |                | Classificação (cor da água) |
|----------------|------------|-----------------|---------------|----------------|-----------------------------|
|                |            |                 | Latitude (Y)  | Longitude(X)   |                             |
| Lago do Caçó   | 11) C 0,2m | Porção Nordeste | 2° 57' 29"    | 43° 14' 55"    | Claros                      |
|                | 12) C 1,0m | Porção Nordeste | 2° 57' 30"    | 43° 14' 55,35" |                             |
|                | 13) C 1,5m | Porção Nordeste | 2° 57' 30,31" | 43° 14' 54,68" |                             |
|                | 14) C 3,5m | Porção Nordeste | 2° 57' 30,36" | 43° 14' 54,02" |                             |

Legenda: Estações Lago do Caçó: 0.2m; 1.0m; 1.5m e 3.5m indicam a profundidade da coluna d'água no local de coleta dos sedimentos superficiais.

**Tabela 2** - Compostos oriundos da lignina ordenados pelo tempo de retenção em cromatógrafo à gás de acordo com as características do aparelho. \* *etil vanilina* – Padrão interno de recuperação.

| #  | tR    | Sigla | Composto:                  | Grupo |
|----|-------|-------|----------------------------|-------|
| 1  | 12,85 | pBI   | p-Hidroxibenzaldeído       | P     |
| 2  | 17,13 | pBn   | p-Hidroxiacetofenona       | P     |
| 3  | 20,07 | VI    | Vanilina                   | V     |
| 4  | 23,36 | eVI   | Etil vanilina*             | Std   |
| 5  | 24,50 | Vn    | Acetovanilona              | V     |
| 6  | 26,54 | pBd   | Ácido p-Hidroxibenzóico    | P     |
| 7  | 28,54 | SI    | Siringaldeído              | S     |
| 8  | 32,29 | Sn    | Acetosiringona             | S     |
| 9  | 33,28 | Vd    | Acido Vanílico             | V     |
| 10 | 39,94 | Sd    | Ácido Siringico            | S     |
| 11 | 41,87 | Cd    | Acido p-Coumárico (trans ) | C     |
| 12 | 49,04 | Fd    | Acido Felúrico (trans)     | C     |

Legenda: V = vanilil; S = siringil; C = cinamil, P= para-Hidroxi; # = ordem de saída dos picos do cromatograma, tR= tempo de retenção em minutos.

compostos dos grupos V, C e S são expressos em miligramas por 100 miligramas de carbono orgânico (mg.100mg CO<sup>-1</sup>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 3 e 4 apresentam valores de análises elementares, isotópicas e de lignina dos vegetais e sedimentos superficiais coletados nos dois sítios abordados neste estudo.

### Fontes de MO – Vegetais

A maior parte dos vegetais analisados apresentou valores empobrecidos de  $\delta^{13}\text{C}$ , tanto os lenhosos como também algumas macrófitas. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das macrófitas aquáticas amostradas variaram de -29,4‰ a -12,7‰. Devido à larga extensão isotópica, estas macrófitas podem ser classificadas como de metabolismo C3 e C4. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das macrófitas estão relacionados à taxa de difusão do CO<sub>2</sub> e à composição isotópica do “pool” de carbono inorgânico dissolvido (Farquhar *et al.* 1982).

Segundo Junk (1983) e Hedges *et al.* (1986), *Echinochloa polystachia* e *Paspalum repens* representam juntas 90% das gramíneas emersas em lagos de águas brancas no sistema do rio

Amazonas. *Echinochloa polystachia* e *Paspalum repens* (-12,7‰ e -11,4‰, respectivamente) distinguem-se isotopicamente da vegetação do entorno da várzea e de algumas macrófitas como *Salvinia auriculata* e *Pistia stratiotes*. No Lago do Caçó, todos os vegetais coletados, incluindo as macrófitas apresentaram valores isotópicos típicos de plantas C3, entre -24,6 e -29,4‰.

Plantas de maior composição lenhosa apresentam maior valor de  $\lambda$ , pois a lignina é uma macromolécula presente no tecido de sustentação dos vegetais. No Lago do Caçó *eleocharis* e serrapilheira apresentaram os maiores valores de  $\lambda$  (7,94 e 6,13 mg.100mg CO<sup>-1</sup>, respectivamente), e na Várzea do Lago Grande Curuáí, a *Paspalum fasciculatum* apresentou maior valor (6,20 mg.100mg CO<sup>-1</sup>) dentre os vegetais coletados. Alguns valores de COT e  $\lambda$  dos vegetais analisados neste trabalho apresentaram valores diferentes de trabalhos prévios, porém válidos para os grupos de angiospermas lenhosas ou foliares (i.e. Hedges *et al.* 1986; Cotrim da Cunha *et al.* 2001; Bernardes *et al.* 2004). Vegetais de maior biomassa foliar, como as macrófitas, apresentaram maior distribuição de compostos do grupo C e, por consequência maior valor da razão C/V em relação à razão S/V, tanto na várzea quanto no Lago do Caçó.

Razões entre os grupos de fenóis (S/V e C/V) indicam a composição relativa de diferentes tipos de tecidos de plantas vasculares na MO sedimentada. Através destas razões são distinguidas gimnospermas, angiospermas lenhosas e não lenhosas (Hedges *et al.* 1988). Gimnospermas apresentam baixo valor das razões S/V e C/V (S/V e C/V  $\approx$  0). Angiospermas lenhosas apresentam altos valores da razão S/V (>0.5) e angiospermas não lenhosas altos valores principalmente de C/V, mas também de S/V como é o caso das macrófitas.

### Sedimentos Superficiais

A Tabela 4 mostra que os valores de  $\lambda$  variaram entre 0,73 e 1,93 mg.100mg CO<sup>-1</sup> em sedimentos superficiais da Várzea do Lago Grande Curuáí. Estes valores são coerentes com Farella *et al.* (2001) que encontraram 2,2 mg.100 mg CO<sup>-1</sup> de lignina para a amostra do topo de um testemunho coletado na estação de Cameté no rio Tapajós. A estação de Cameté está localizada em um ecossistema de “ria lake” com características próximas



**Tabela 3** - Valores de COT (%), razão C/N, isótopos do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e total de fenóis oriundos da lignina ( $\lambda$ ) dos vegetais analisados nas duas áreas de estudo.

| Fontes                             | Nome                           | sedimento global |      |                           | produtos de oxidação da lignina (mg/100mg COT) |      |      |      |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------|------|---------------------------|--|------|------|------|
|                                    |                                | COT (%)          | C/N  | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | $\lambda$                                      | V    | S    | C    |
| Sítio Várzea do Lago Grande Curuáí | fitoplâncton                   | 4,0              | 9,0  | -23,7                     | 0,00   | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
|                                    | <i>Pistia stratiotes</i>       | 23,6             | 13,0 | -27,4                     | 1,90   | 0,60 | 0,60 | 0,70 |
|                                    | <i>Paspalum repens</i>         | 31,3             | 15,0 | -13,5                     | 6,20   | 1,60 | 3,10 | 1,50 |
|                                    | <i>Eichornia crassipes</i>     | 28,2             | 29,0 | -28,4                     | 1,40   | 0,30 | 0,50 | 0,60 |
|                                    | <i>Echinochloa polystachia</i> | 28,2             | 47,0 | -12,7                     | 3,50   | 1,00 | 2,30 | 0,20 |
|                                    | <i>Salvinia auriculata</i>     | 36,5             | 15,0 | -26,6                     | 4,70   | 1,90 | 2,32 | 0,50 |
| Lago do Caçó                       | Perifiton                      | 27,0             | 13,6 | -27,1                     | 0,00   | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
|                                    | <i>Nymphaea</i> sp.            | 39,8             | 22,0 | -24,6                     | 3,50   | 0,78 | 0,48 | 2,24 |
|                                    | <i>Cabomba</i> sp.             | 29,5             | 14,5 | -26,9                     | 2,07   | 0,75 | 0,21 | 1,12 |
|                                    | <i>Eleocharis</i> sp.          | 41,7             | 64,0 | -26,3                     | 7,94   | 1,80 | 2,21 | 3,92 |
|                                    | Poaceae                        | 40,2             | 52,0 | -29,0                     | 1,19   | 0,86 | 0,31 | 0,02 |
|                                    | Serrapilheira                  | 28,7             | 33,3 | -29,4                     | 6,13   | 4,00 | 2,13 | 0,00 |

Legenda:  $\lambda$  = (V+S+C), V = grupo vanilil, S = grupo siringil, C = grupo cinamil e P = grupo para-hidroxi.

da várzea durante o período de amostragem deste estudo. Não existem trabalhos semelhantes realizados na região amazônica, Hedges *et al.* (1986) mostram valores de lignina no material particulado na calha do rio Amazonas e em seus afluentes à montante de Óbidos em unidade de fluxo ( $\text{kg s}^{-1}$ ), portanto, não comparáveis com este trabalho.

Na Várzea do Lago Grande Curuáí, os sedimentos superficiais de lagos de águas pretas (A33-18 e A36-1) apresentaram altos valores de COT (6,0 e 12,1%) e os maiores valores de  $\lambda$  (1,44 e 1,93 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) de todo o sistema de várzea. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  apresentaram-se mais empobrecidos que nos sedimentos de águas brancas. Os valores

próximos das razões S/V e C/V, e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  próximos de algumas macrófitas de extensão C3 indicam que a origem da MO sedimentada pode ser mista, de contribuição da vegetação terrestre e também macrofítica. O Lago Cumucuri (A33-18), de águas pretas, mais isolado do restante da várzea possui maior diferença entre os valores de S/V e C/V indicando o material florestal como fonte principal do material orgânico depositado. O valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de -28,9‰ corrobora esta interpretação. O Lago Açaí (A36-1), também de águas pretas, possui valores mais próximos de S/V e C/V e valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de -26,4‰ que indicam contribuição macrofítica aliada à contribuição florestal (i.e. Angiospermas lenhosas).

**Tabela 4** - Valores de COT (%), razão C/N, isótopos do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e total dos fenóis da lignina em sedimentos superficiais analisados em todas as estações da Várzea do Lago Grande Curuáí e do Lago do Caçó.

| Estações |         | sedimento global |      |                           | produtos de oxidação da lignina (mg/100mg COT) |      |      |      | razão entre compostos |      |          |
|----------|---------|------------------|------|---------------------------|--|------|------|------|-----------------------|------|----------|
|          |         | COT (%)          | C/N  | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | $\lambda$                                      | V    | S    | C    | S/V                   | C/V  | (Ad/Al)v |
| Várzea   | Foz Sul | 9,3              | 10,2 | -31,0                     | 0,73   | 0,22 | 0,15 | 0,36 | 0,67                  | 1,65 | 2,01     |
| Várzea   | A03-1   | 3,0              | 8,6  | -26,1                     | 0,74   | 0,29 | 0,20 | 0,25 | 0,71                  | 0,86 | 0,67     |
| Várzea   | A09-5   | 2,1              | 8,3  | -25,2                     | 0,75   | 0,26 | 0,32 | 0,18 | 1,24                  | 0,71 | 1,22     |
| Várzea   | A11-8   | 1,5              | 7,5  | -25,0                     | 0,85   | 0,29 | 0,39 | 0,17 | 1,35                  | 0,57 | 1,03     |
| Várzea   | A26-1   | 1,6              | 7,0  | -25,8                     | 0,78   | 0,30 | 0,37 | 0,11 | 1,25                  | 0,36 | 0,45     |
| Várzea   | A25-9   | 1,7              | 7,4  | -24,8                     | 0,76   | 0,26 | 0,33 | 0,18 | 1,27                  | 0,68 | 0,29     |
| Várzea   | A25-7   | 1,6              | 7,4  | -24,8                     | 1,28   | 0,56 | 0,58 | 0,14 | 1,05                  | 0,25 | 0,29     |
| Várzea   | A20-4   | 3,6              | 9,0  | -23,8                     | 1,19   | 0,49 | 0,50 | 0,20 | 1,01                  | 0,40 | 0,30     |
| Várzea   | A33-18  | 6,0              | 9,4  | -28,9                     | 1,44   | 0,63 | 0,61 | 0,20 | 0,98                  | 0,32 | 0,28     |
| Várzea   | A36-1   | 12,1             | 9,2  | -26,4                     | 1,93   | 0,95 | 0,66 | 0,33 | 0,70                  | 0,34 | 0,65     |
| Caçó     | C 0,2   | 7,2              | 19,2 | -26,7                     | 4,64   | 2,67 | 1,58 | 0,39 | 0,59                  | 0,15 | 0,40     |
| Caçó     | C 1,0   | 14,1             | 18,1 | -25,7                     | 2,24   | 0,58 | 1,00 | 0,67 | 1,73                  | 1,16 | 0,08     |
| Caçó     | C 1,5   | 15,3             | 16,4 | -26,3                     | 3,50   | 2,00 | 1,20 | 0,31 | 0,60                  | 0,15 | 0,34     |
| Caçó     | C 3,5   | 13,9             | 13,9 | -28,1                     | 1,83   | 0,64 | 0,83 | 0,35 | 1,29                  | 0,55 | 0,81     |

Legenda:  $\lambda$  = (V+S+C), V = grupo vanilil, S = grupo siringil, C = grupo cinamil e P = grupo para-hidroxi; (Ad/Al)v = índice de degradação da lignina.

Sedimentos superficiais coletados em lagos de águas brancas apresentaram menores valores de COT (%) e da razão C/N, e maiores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em comparação às amostras de sedimentos superficiais de lagos de águas pretas (Figura 2). Aliados à baixa concentração de lignina (0,73 a 0,85 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) supõem-se fraca contribuição do material de origem lignocelulósica na MO sedimentada. Os lagos de águas brancas teriam o material fitoplanctônico como principal fonte de MO sedimentar (Figura 3).

O sedimento superficial coletado na estação Foz Sul, estação caracterizada como região de mistura e escoamento das águas da várzea, apresentou valores de COT (%), razão C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  próximos dos valores encontrados para os lagos de águas pretas e sedimentos superficiais do Lago do Caçó. Porém, apresentou baixo valor de  $\lambda$ , semelhantes aos encontrados nos

lagos de águas brancas (0,73 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ). O alto valor da razão C/V está possivelmente relacionado ao fato da Foz Sul ser uma área colonizada por bancos de macrófitas.

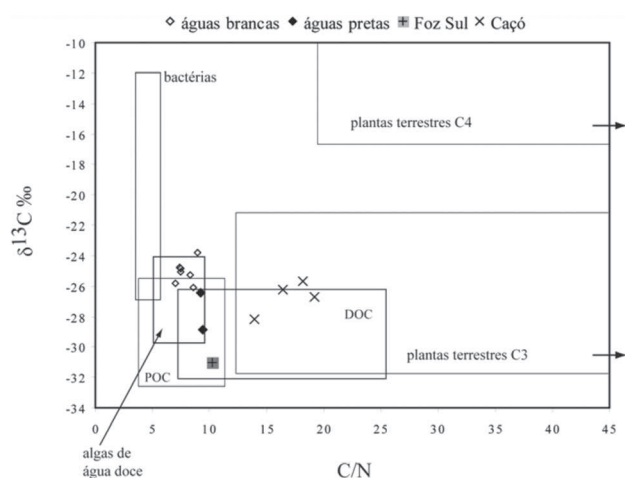
Os sedimentos do Lago do Caçó apresentaram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -25,7 ‰ e -28,1 ‰, próximos dos valores encontrados para as fontes de vegetação aquática e do perifiton indicando mistura de fontes. Estes valores são intermediários aos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  encontrados em sedimentos de águas brancas e de águas pretas da Várzea do Lago Grande Curuáí. Os sedimentos superficiais do Lago do Caçó apresentaram valores de  $\lambda$  (1,83 a 4,64 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ ) maiores que os encontrados em todas as amostras de sedimentos superficiais na várzea, com exceção da estação A36 (Cumurucuri, lago de águas pretas), que apresenta forte contribuição do material lignocelulósico no sedimento depositado.

Nas Figuras 2 e 3 observa-se que os sedimentos superficiais do Lago do Caçó apresentam maior teor de carbono, maiores valores da razão C/N e maiores concentrações de  $\lambda$  que os sedimentos superficiais da Várzea do Lago Grande Curuáí. No Lago do Caçó, os sedimentos superficiais coletados a 0,2; 1,0 e 1,5 metros de profundidade de coluna d'água apresentam altos valores de C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  próximos de -26‰, o que indica que a possível fonte do material orgânico sejam as macrófitas que colonizam a região marginal do lago juntamente com o perifiton. A amostra coletada a 3,5 m de profundidade de coluna d'água apresentou menor valor da razão C/N e de  $\lambda$  (13,9 e 1,83 mg.100mg  $\text{CO}^{-1}$ , respectivamente) sinalizando menor deposição de MO lignocelulósica neste ponto.

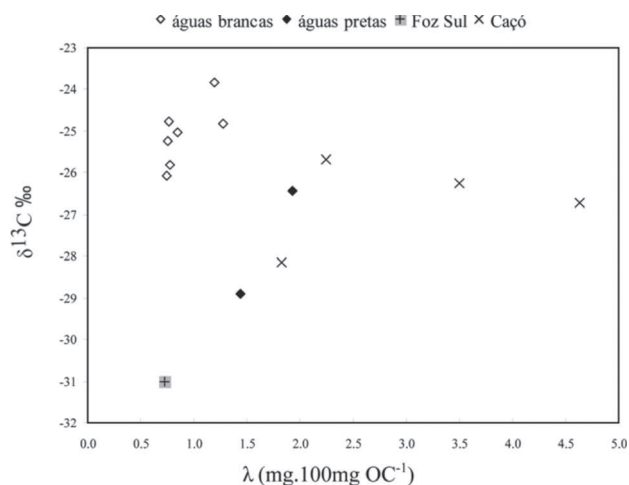
### Qualidade x Degradação da MO

Mesmo sendo um polímero bastante resistente à oxidação, a lignina pode sofrer degradação microbiana durante as fases de transporte e estocagem da MO sedimentar. A razão das formas ácida e aldeídica do grupo Vanilil (Ac/Al)v é amplamente utilizada como indicadora do grau de degradação da MO terrestre depositada, pois a forma ácida é preferencialmente produzida durante a diagênese em relação à forma aldeídica. Valores superiores a 0,4 indicam degradação microbiana significativa (Hedges *et al.* 1982; Ertel e Hedges 1984).

Nos sedimentos superficiais da Várzea do Lago Grande Curuáí os maiores índices de degradação do material lignocelulósico, (Ad/Al)v, foram encontrados em sua porção leste, nas estações Foz Sul, A9-05 e A11-8 (Tabela 4, Figura 4). Segundo Alcântara *et al.* (2008) estas regiões apresentam maior turbidez durante o período de vazante, momento de realização da coleta. A estação Foz Sul apresentou alto índice de degradação (2,01) possivelmente por ser local de forte hidrodinâmica, pois é o principal canal de escoamento de água. As estações A9-05 e A11-8 apresentaram alto índice de



**Figura 2** - Diagrama de  $\delta^{13}\text{C}$  e razão C/N da matéria orgânica proveniente de diversas fontes e os valores encontrados nos sedimentos superficiais da Várzea do Lago Grande Curuáí e do Lago do Caçó. Adaptado de Lamb *et al.* 2006.



**Figura 3** - Diagrama de  $\delta^{13}\text{C}$  e de fenóis da lignina dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande Curuáí e no Lago do Caçó. Onde  $\lambda = V + S + C$ .

degradação (Ad/Al)<sub>v</sub> provavelmente por estarem localizadas no Lago Santa Ninha, que mantém contato permanente com o Rio Amazonas através de canais de conexão relativamente curtos (< 3,0 km) (Amorim *et al.* 2009), e que favorecem a entrada e precipitação do material degradado e transportado em suspensão pelo rio (Moreira-Turcq *et al.* 2003; Amorim 2006; Maurice-Bourgoin *et al.* 2007).

Os sedimentos superficiais dos lagos de águas brancas localizados na porção oeste da várzea (A26-1, A25-9, A25-7 e A20-4) apresentam menores valores de (Ad/Al)<sub>v</sub> comparados aos lagos de águas brancas à leste. Baixos valores do índice (Ad/Al)<sub>v</sub> indicam melhor preservação do material lignocelulósico. Estes lagos também apresentam altos valores da razão S/V (1,01 ~ 1,27) em relação a razão C/V (0,25 ~ 0,40), o que indica maior contribuição da MO de origem florestal. Os sedimentos superficiais provenientes dos lagos de águas brancas Salé e Lago Grande do Poção apresentam material lignocelulósico bem preservados, enquanto que os lagos Grande e Santa Ninha apresentaram intensa diagênese, com valores de (Ad/Al)<sub>v</sub> maiores de 0,4 (Hedges *et al.* 1986).

O sedimento superficial do Lago Cumucuri, A33-18, lago de águas pretas, apresentou índice de degradação inferior a 0,4 (0,28) indicando boa preservação do material lignocelulósico sedimentado. Segundo Amorim *et al.* (2009), os lagos de águas pretas apresentam maior preservação da MO depositada por apresentarem águas mais ácidas que tendem a preservar melhor o material depositado. Porém, no Lago Açaí observou-se alto valor de (Ad/Al)<sub>v</sub>, de 0,65 indicando forte degradação. Os sedimentos superficiais do Lago do Caçó localizados a 0,2; 1,0 e 1,5 m de profundidade apresentaram valores menores ou iguais a 0,4 atestando boa

preservação da matéria orgânica. O sedimento localizado a 3,5 m de profundidade apresentou índice de degradação (Ad/Al)<sub>v</sub> de 0,81 indicando forte degradação da matéria orgânica depositada.

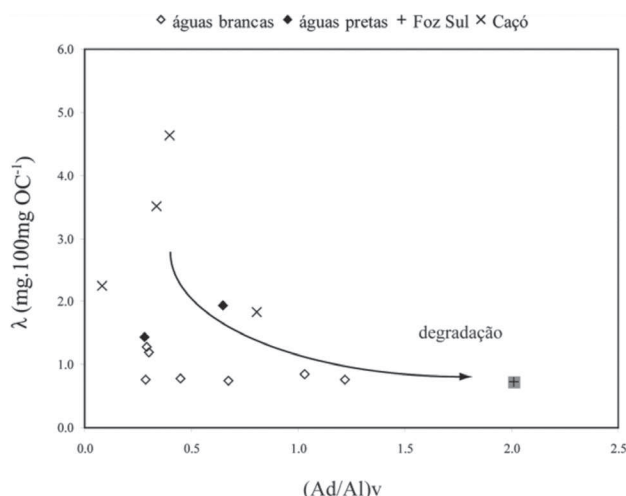
## CONCLUSÕES

Este estudo mostra que a análise da lignina junto às análises elementares e isotópicas são capazes de caracterizar a MO sedimentada em ecossistemas lacustres de características diferentes indicando suas principais fontes e seu estado de preservação.

Os sedimentos superficiais provenientes dos lagos de águas brancas da Várzea do Lago Grande Curuáí apresentam baixos teores de COT (%), razão C/N e valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) próximos de -25‰ indicando importante contribuição do material fitoplanctônico. Seus baixos teores de lignina e altos valores de S/V e do índice de degradação (Ad/Al)<sub>v</sub> apontam que o material lignocelulósico é, possivelmente, de origem alóctone e fortemente degradado devido possivelmente ao transporte. Maiores valores do índice de degradação (Ad/Al)<sub>v</sub> foram observados nas estações a leste, que são mais próximas dos canais de contato permanente com o rio Amazonas, e em estações de maior hidrodinâmica, como é o caso da estação Foz Sul. Os sedimentos superficiais nos lagos de águas pretas da várzea apresentaram maiores valores de COT (%), C/N e lignina, e menores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) que lagos da várzea de águas brancas. Estes sedimentos apresentam baixo índice de degradação, e por não possuírem canal de comunicação permanentemente ligado ao rio Amazonas apresentam material lignocelulósico de moderada preservação, o que indica possível origem autóctone e da vegetação florestal próxima do entorno do lago. Lagos de águas pretas apresentam características semelhantes ao Lago do Caçó no que diz respeito à quantidade e qualidade da MO sedimentada, porém as principais fontes de MO para o sedimento não são as mesmas. As análises realizadas mostram que os sedimentos do Lago do Caçó são mais ricos em carbono e em material lignocelulósico que os sedimentos de várzea. No Lago do Caçó foi observado que o sedimento superficial apresenta altos teores de COT (%), razão C/N, lignina e da razão C/V que confirmam forte contribuição de origem macrofítica e perifítica proveniente da faixa litorânea. As amostras dos sedimentos superficiais do Lago do Caçó apresentam boa preservação da MO, com exceção da amostra coletada mais próxima ao centro do lago, a 3,5 m de profundidade de coluna d'água.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo faz parte do projeto de cooperação internacional entre o CNPq, o IRD (Institut de Recherche pour le



**Figura 4** - Diagrama de fenóis da lignina ( $\lambda$ ) e do índice de degradação (Ad/Al)<sub>v</sub> nos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande Curuáí e do Lago do Caçó.

Développement – França) e o Departamento de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense. R. Zocatelli agradece a bolsa de doutorado concedida pelo CNPq durante a preparação deste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- Alcântara, E.H.; Stech, J.L.; Novo, E.M.L.M.; Shimabukuro, Y.E.; Barbosa, C.C.F. 2008. Turbidity in the Amazon floodplain assessed through a spatial regression model applied to fraction images derived from MODIS/Terra. *IEEE Transactions Geosciences and Remote Sensing*, 46 (10): 2895–2905.
- Amorim, M.A.; Moreira-Turcq, P.F.; Turcq, B.J.; Cordeiro, R.C. 2009. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuáí, Pará, Brasil. *Acta Amazonica*, 39(1): 155–162.
- Amorim, M.A. 2006. *Estudo da sedimentação recente na Várzea do Lago Grande de Curuáí, Pará, Brasil*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 144pp.
- Bernardes, M.C.; Martinelli, L. A.; Krusche, A.V.; Gudeman, J.; Morira, M.; Victoria, R.L.; Ometto, J.P.H.B.; Ballester, M.V.R.; Aufdenkampe, A.K.; Richey, J.E.; Hedges, J.I.O. 2004. Riverine Organic Composition as a function of land use changes, southwest Amazon. *Ecological Applications*, 14(4): 5263–5271.
- Bonnet, M.P.; Barroux, G.; Martinez, J.M.; Seyler, F.; Moreira-Turcq, P.; Cochonneau, G.; Melack, J.M.; Boaventura, G.; Maurice-Bourgoin, L.; León, J.G.; Roux, E.; Calmant, S.; Guyot, J.L.; Seyler, P. 2007. Flooding hydrology in an Amazonian floodplain lake (Lago Grande de Curuáí). *Journal of Hydrology*, 349(1–2): 18–30.
- Cotrim da Cunha, L.; Serve, L.; Gadel, F.; Blazi, J.L. 2001. Lignin derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations. *Organic Geochemistry*, 32: 305–320.
- Eadie, B.J. 1984. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes, p.195–211. In: Nriagu, J.O., Simmons, M.S. (Eds). *Toxic Contaminants in the Great Lakes*. Vol.1. John Wiley, New York.
- Ertel, J.R.; Hedges, J.I.; Perdue, E.M. 1984. Lignin signature of aquatic humic substances. *Science*, 223(4635): 485–487.
- Esteves, F. 1995. *Fundamentos de Limnologia*. 3. ed. Editora Interciência, Rio de Janeiro. 601 pp.
- Farquhar, G.D.; O'Lerry, M.H.; Berry, J.A. 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Australian Journal of Plant Physiology*, 9: 121–137.
- Farrell, N.; Lucotte M.; Louchouart P.; Roulet, M. 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry*, 32(12): 1443–1458.
- Ficken, K.J.; Li, B.; Swain, D.L.; Eglinton, G. 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31: 745–749.
- Goñi, M.A.; Hedges, J.I. 1995. Sources and reactivities of marinederived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 59(14): 2965–2981.
- Hedges, J.I.; Clark, W.A.; Cowie, G. L. 1988. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography*, 33: 1116–1136.
- Hedges, J.I.; Clark, W.A.; Quay, P.D.; Richey, J.E.; Devol, A.H.; Santos, U.M. 1986. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 31: 717–738.
- Hedges, J.I.; Ertel, J.R. 1982. Characterization of Lignin by gas chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54:174–178.
- Herezeg, A.L.; Smith, A.K.; Digton, J.C. 2001. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in sediments. *Applied Geochemistry*, 16: 73–78.
- Junk, W.J. 1997. General aspects of floodplain ecology with special reference to Amazonian floodplains. In: W.J. Junk (ed.) *The Central Amazon floodplain: ecology of a pulsing system*, Springer, Berlin. 20 pp.
- Junk, W.J. 1983. Ecology of swamps on the middle Amazon, p. 269–294. In: Gore, A.J.P. (Ed) *Ecosystems of the World*. Elsevier, Amsterdam.
- Lamb, A.L.; Wilson, G.P.; Leng, M.J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75: 29–57.
- Lind, E.M.; Morrison, M.E.S. 1974. *East African Vegetation*, Longman, London. 200pp.
- Mackenzie, A.S.; Brassell, S.C.; Eglinton, G.; Maxwell, J.R. 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, 217: 491–504.
- Maurice-Bourgoin, L.; Bonnet, M.P.; Martinez, J.M.; Kosuth, P.; Cochonneau, G.; Moreira-Turcq, P.; Guyot, J.L.; Vauchel, P.; Filizola, N.; Seyler, P. 2007. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the Curuáí floodplain and the Amazon River, Brazil. *Journal of Hydrology*, 335: 140–156.
- Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoenvironmental, paleoclimatic process. *Organic geochemistry*, 27 (5–6): 213–250.
- Mertes, L.A.K. 1994. Rates of floodplain sedimentation on the central Amazon River. *Geology*, 22: 171–174.
- Moreira-Turcq, P.; Seyler, P.; Guyot, J. L.; Etcheber, H. 2003. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its tributaries. *Hydrological Process*, 17: 1329–1344.
- Nimer, E. 1972. Climatologia da Região Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geografia*, 34(2): 3–51.
- Opsahl, S.; Benner, R. 1995. Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 59(23): 4889–4904.
- Schelske, C.; Hodell, D. 1991. Recent changes in productivity and climate of Lake Ontario detected by isotopic analysis of sediments. *Limnology and Oceanography*, 36: 961–975.



- Sifeddine, A.; Albuquerque, A.L.S.; Ledru, M-P.; Turcq B.; Knoppers, B.; Martin, L.; Mello, W.Z.; Passenau, H.; Dominguez, J.M.L.; Cordeiro, R.C.; Abrão, J.J.; Bittencourt, A.C.S.P. 2003. A 21 000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189: 25-34.
- Strahler, A.N.; Strahler A.N. 1989. *Geografia Física 3*. Ed: Omega, Barcelona. 34pp.
- Tareq, S.M.; Tanaka, N.; Ohta, K. 2004. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment*, 324: 91-103.

Recebido em 14/01/2010

Aceito em 03/07/2010

